PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B01D 53/94, F01N 3/20, B01D 53/86

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

24. Juni 1999 (24.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE98/03643

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Dezember 1998

(11.12.98)

A1

(30) Prioritätsdaten:

197 56 251.5

17. Dezember 1997 (17.12.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WISSLER, Gerhard [DE/DE]; Helmunistrasse 46, D-93104 Sünching (DE). PAJONK, Günther [DE/DE]; Hellerwiese 7, D-96199 Zapfendorf (DE). WEIGL, Manfred [DE/DE]; Breitenfeldstrasse 12, D-93161 Viehhausen (DE). HOFMANN, Lothar [DE/DE]; Klosterstrasse 48, D-96264 Altenkunstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REDUCING THE NITROGEN OXIDES PRESENT IN THE WASTE GAS OF A COMBUSTION UNIT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR REDUZIERUNG DER STICKOXIDE IM ABGAS EINER VERBREN-NUNGSANLAGE

(57) Abstract

According to the invention, not only the parameters characterising the operating status of the combustion unit (1), the waste gas (A) and/or the catalyst (5) are taken into account in determining the quantity of reducing agent solution (R) to be added to the waste gas (A) of a combustion unit (1), especially of a diesel engine, for the catalysed reduction of nitrogen oxides according to the SCR technique, but also the concentration of the reducing agent in the reducing agent solution. This enables the safety margin which is required to avoid a reducing agent spillage to be reduced to a theoretically optimal proportion, hereby improving the rate of conversion of the nitrogen oxides.

(57) Zusammenfassung

Bei der Bestimmung der Eingabernenge einer Reduktionsmittellösung (R) in das Abgas (A) einer Verbrennungsanlage (1), insbesondere eines Dieselmotors, zur katalytischen Reduzierung der Stickoxide nach dem

SCR-Verfahren wird zusätzlich neben den Betriebszustand der Verbrennungsanlage (1), das Abgas (A) und/oder den Katalysator (5) charakterisierenden Parametern die Konzentration des Reduktionsmittels in der Reduktionsmittellösung berücksichtigt. Dadurch lässt sich der zur Vermeidung eines Reduktionsmittelschlupfes erforderliche Sicherheitsabstand zu einer theoretisch optimalen Eingabemenge verringern, wodurch die Umsatzrate der Stickoxide verbessert wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	E8	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FL	Finnland	LT	Litauen .	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LŲ	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BR	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	1B	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	ΠL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS.	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	rr	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan ·	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		230110.110
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RR	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

- WO 99/30810 PCT/DE98/03643

1

Beschreibung

5

Verfahren und Vorrichtung zur Reduzierung der Stickoxide im Abgas einer Verbrennungsanlage.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur katalytischen Umsetzung von Stickoxiden im Abgas einer Verbrennungsanlage, insbesondere eines Dieselmotors.

- Bei der Verbrennung von fossilem Brennstoff wie Erdöl oder Kohle in einer Verbrennungsanlage, insbesondere von Dieselkraftstoff in einem Dieselmotor, können in nicht unerheblichem Umfang Schadstoffe entstehen, die über das Abgas an die Umwelt abgegeben werden und dort Schäden anrichten können.
- Insbesondere stellen dabei die Stickoxide ein nicht unerhebliches Problem dar, da diese als Milvetursacher für den sau ren Regen und das Waldsterben diskutiert werden.

Um den Eintrag von Stickoxiden in die Umwelt zu vermindern,

20 ist der Einsatz von in der Abgasleitung einer Verbrennungsanlage angeordneten Katalysatoren zur katalytischen Umwandlung der im Abgas entbaltenen Stickoxide in unbedenkliche
Stoffe bekannt.

Für einen mit Luftüberschuß betriebenen Verbrennungsmotor, wie z.B. einem Dieselmotor, ist es bekannt, die Stickoxide nach dem Verfahren der selektiven, katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren) aus dem Abgas zu entfernen. Dabei wird in das Abgas vor dem Durchströmen eines sogenannten SCR- oder DeNOx
Katalysators ein Reduktionsmittel eingebracht, das die im Abgas enthaltenen Stickoxide in Anwesenheit von Sauerstoff am

. WO 99/30810 PCT/DE98/03643

2

Katalysator zu unschädlichem Stickstoff und Wasser umsetzt. Als Reduktionsmittel wird dabei in der Regel Ammoniak verwendet. Zur Zuführung des Reduktionsmittels ist es auch bekannt, eine Reduktionsmittellösung in das Abgas einzubringen, aus welcher das eigentliche Reduktionsmittel freigesetzt wird. Im Falle von Ammoniak ist eine solche Reduktionsmittellösung beispielsweise eine wäßrige Harnstofflösung oder Ammoniakwasser. Siehe hierzu die Siemens-Firmenschrift: SINOx, Stickoxidminderung für stationäre Dieselmotoren, 1997, Best.-Nr.: A96001-U91-A232.

Bei der Stickoxidminderung nach dem SCR-Verfahren muß stets eine an die aktuelle Stickoxidemission angepaßte Reduktionsmittelmenge in das Abgas eingebracht werden, um eine hohe Umsatzrate der Stickoxide am Katalysator zu erzielen, ohne daß hierbei ein nennenswerter Schlupf an Reduktionsmittel auftritt, was im Falle von Ammoniak schädlich für die Umwelt wäre.

10

15

Insbesondere bei instationären Verbrennungsanlagen, wie z.B.

zur Traktion von LKW oder PKW eingesetzten Dieselmotoren,

welche mit häufigen Lastwechseln betrieben werden, gestaltet

sich die Ermittlung der einzubringenden Menge an Reduktions
mittel äußerst schwierig. Da bislang schnelle Sensoren zur

direkten Ermittlung der Stickoxidkonzentration im Abgas nicht

bekannt sind, muß die Stickoxidkonzentration aus den Be
triebszustand der Verbrennungsanlage charakterisierenden Pa
rametern, wie z.B. Drehzahl, Drehmoment oder Regelstangenweg,

ermittelt werden. Hierzu wird die Konzentration der Stick
oxide jeweils bei definierten Betriebszuständen der Verbren-

. WO 99/30810 PCT/DE98/03643

3

nungsanlage in einem Prüfstand ermittelt und in einem Kennfeld in einer Kontrolleinheit abgelegt. Aus diesem Kennfeld wird dann während des Betriebs aus den den Betriebszustand der Verbrennungsanlage charakterisierenden Parametern die Konzentration der Stickoxide abgelesen und eine entsprechende Menge an Reduktionsmittel oder Reduktionsmittellösung zudosiert. Dabei muß jedoch gerade bei stark schwankenden Abgastemperaturen oder bei einer Alterung der Verbrennungsanlage oder des Katalysators infolge der starren Kennlinie stets ein gewisser Sicherheitsabstand zur eigentlich erforderlichen Menge an Reduktionsmittel eingehalten werden, um einen Schlupf des Reduktionsmittels sicher zu vermeiden. Es wird also stets etwas weniger Reduktionsmittel zugeführt, als zur Umsetzung der Stickoxide notwendig wäre. Zur Vermeidung des Schlupfes wird unterhalb der theoretisch möglichen Umcatzrate gearbeitet.

5

10

15

20

25

Zu einer genaueren Dosierung und um den Sicherheitsabstand zu verkleinern, ist es aus der DE 19536571 Al auch bekannt, bei der Ermittlung der zuzudosierenden Menge an Reduktionsmittel zusätzlich Parameter des Abgases wie Temperatur, Druck oder chemische Zusammensetzung, sowie den Katalysator charakterisierende Parameter wie Speicherkapazität, z.B. für Reduktionsmittel, Temperatur, katalytische Aktivität oder Aufbau zu berücksichtigen. Insbesondere die Berücksichtigung der Speicherkapazität des Katalysators erlaubt eine weitere Verringerung des Sicherheitsabstandes und damit eine Erhöhung der Umsatzrate, da nun auch das vom Katalysator bei niedrigen Temperaturen durch Adsorption gespeicherte und bei hohen Temperaturen der Parameter verscheitsabstandes und bei Parameter verscheitsabstandes und bei Parameter verscheitsabstandes und bei Parameter verscheitsabstandes und bei Parameter verscheitsabstandes verscheitsabstandes und bei Parameter verscheitsabstandes verscheitsabstandes verscheitsabstande

· WO 99/30810 PCT/DE98/03643

4

raturen durch Desorption an das Abgas abgegebene Reduktionsmittel miteinbezogen wird.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur katalytischen Umsetzung von im Abgas einer Verbrennungsanlage enthaltenen Stickoxiden anzugeben, bei dem ein Reduktionsmittelschlupf sicher vermieden und gleichzeitig gegenüber dem Stand der Technik die Umsatzrate der Stickoxide erhöht wird.

10

1,5

20

Zur Lösung der Aufgabe bezüglich des Verfahrens wird angegeben ein Verfahren zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas einer Verbrennungsanlage, insbesondere eines Dieselmotors, wobei abhängig von den Betriebszustand der Verbrennungsanlage, das Abgas und/oder einen Katalysator charakterisierenden Parametern eine zu dosierende Menge einer Reduktionsmittellösung bestimmt und in Strömungsrichtung des Abgases vor dem Katalysator in das Abgas eingebracht wird, wobei das Reduktionsmittel aus der Reduktionsmittellösung freigesetzt und mit den Stickoxiden am Katalysator umgesetzt wird, und wobei erfindungsgemäß die Konzentration der Reduktionsmittellösung bestimmt und die zu dosierende Menge an die ermittelte Konzentration angepaßt wird.

Die Erfindung geht von der Beobachtung aus, daß auch bei einer mit Berücksichtigung der Speicherkapazität des Katalysators und der Abgaszusammensetzung berechneten Menge an zuzudosierendem Reduktionsmittel unter gewissen Betriebsbedingungen ein Reduktionsmittelschlupf feststellbar ist. Der Reduktionsmittelschlupf tritt vermehrt dann auf, wenn das eigent-

- WO 99/30810 PCT/DE98/03643

5

5

10

20

25

30

liche Reduktionsmittel von einer Reduktionsmittellösung freigesetzt wird.

Die Erfindung geht dann von der Überlegung aus, daß der beobachtete Reduktionsmittelschlupf eine Folge unterschiedlicher Konzentrationen der verwendeten Reduktionsmittellösungen ist. Da bei herkömmlichen Dosierverfahren von einer festen Konzentration ausgegangen wird, führen verschiedene, herstellungsbedingte oder durch Verdunstungseffekte entstandene Konzentrationen zu nicht unerheblichen Abweichungen der tatsächlich eingebrachten Menge an Reduktionsmittel gegenüber der vorgesehenen. Diese Dosierungsfehler beim Einbringen der Reduktionsmittellösung lassen sich jedoch dadurch vermeiden, daß die Konzentration der Reduktionsmittellösung zur Bestimmung der tatsächlich in das Abgas eingedüsten Reduktionsmittelmenge herangezogen wird. Ist die tatsächliche Konzentration der Reduktionsmittellösung bekannt, so ist damit die Reduktionsmittelmenge bzw. die Menge der das Reduktionsmittel freisetzenden Substanz pro Volumeneinheit der Reduktionsmittellösung bekannt. Damit läßt sich die aus einer vorgegebenen, d.h. angenommenen Konzentration der Reduktionsmittellösung errechnete Zugabemenge an die tatsächliche Konzentration anpassen. Die Anpassung an die tatsächliche Konzentration kann z.B. durch einen Korrekturfaktor erfolgen, so daß bei einer volumetrischen Zudosierung das zudosierte Volumen der Reduktionsmittellösung bei einer gegenüber der angenommenen Konzentration verringerten tatsächlichen Konzentration vergrößert oder bei einer gegenüber der angenommenen Konzentration vergrößerten tatsächlichen Konzentration verringert wird. Es ist aber ebensogut vorstellbar, den beispielsweise

· WO 99/30810 PCT/DE98/03643

6

in einer Kontrolleinheit abgelegten Wert der angenommenen Konzentration der Reduktionsmittellösung durch den tatsächlichen Wert zu ersetzen und diesen dann zur Berechnung der zu dosierenden Menge der Reduktionsmittellösung heranzuziehen.

5

10

Die Erfindung erlaubt gegenüber dem Stand der Technik eine weitere Verringerung des Sicherheitsabstandes zwischen der tatsächlich eingebrachten und der theoretisch optimalen Menge an Reduktionsmittel, ohne daß ein Schlupf des Reduktionsmittels auftritt. Dadurch kann eine hohe Umsatzrate der Stickoxide gerade auch bei einer instationären Verbrennungsanlage, insbesondere bei einem Dieselmotor, erzielt werden.

Da die Reduktionsmittellösung in der Regel in einem abgeschlossenen Behälter aufbewahrt wird, ist keine rasche Änderung der Konzentration der Reduktionsmittellösung zu erwarten. Es genügt daher, die Konzentration der Reduktionsmittellösung diskontinuierlich, z.B. periodisch mit vorgegebenen
Zeitabständen, zu bestimmen.

20

25

30

Vorteilhafterweise erfolgt die diskontinuierliche Bestimmung der Konzentration der Reduktionsmittellösung jeweils bei der Befüllung eines Vorratsbehälters mit Reduktionsmittellösung. So wird es möglich, herstellungsbedingte Konzentrationsunterschiede beim Befüllen oder auch das Mischen mit eventuell noch im Reduktionsmitteltank befindlicher, alter Reduktionsmittellösung anderer Konzentration bei der Dosierung zu berücksichtigen. Dies ist insbesondere bei nichtstationären Verbrennungsanlagen, wie z.B. bei einem zur Traktion verwendeten Dieselmotor, von Vorteil, wenn in regelmäßigen Abstän-

- WO 99/30810 PCT/DE98/03643

7

den an verschiedenen Orten Reduktionsmittellösung unterschiedlicher Herkunft aufgefüllt werden muß.

5

10

- -

20

25

Die Dosiergenauigkeit läßt sich vorteilhaft noch weiter erhöhen, wenn die momentane Konzentration der Reduktionsmittellösung bei und/oder vor Einbringen der Reduktionsmittellösung in das Abgas bestimmt wird. Dadurch lassen sich auch die Konzentration beeinflussende Faktoren wie beispielsweise Dichteschwankungen bei Temperaturänderungen, Verdunstung und Verunreinigung der Reduktionsmittellösung bei der Dosierung der Reduktionsmittellösung berücksichtigen und ausgleichen.

Bevorzugt wird die Konzentration der Reduktionsmittellösung dadurch bestimmt, daß die Leitfähigkeit der Reduktionsmittellösung gemessen wird. Dabei muß natürlich vorausgesetzt werden, daß die Reduktionsmittellösung elektrisch leitend ist, wie das z.B. bei einer wäßrigen Harnstofflösung der Fall ist. Es ist aber auch möglich, die Konzentration der Reduktionsmittellösung über die Messung ihres pH-Wertes zu bestimmen. Dies ist z.B. bei der Verwendung von Ammoniakwasser als Reduktionsmittellösung möglich.

In zweckmäßiger Ausgestaltung der Erfindung wird als Reduktionsmittellösung eine wässrige Harnstofflösung eingebracht, aus welcher Ammoniak freigesetzt wird. Das freigesetzte Ammoniak wird an einem $DeNO_x$ -Katalysator auf Basis von TiO_2 mit Beimengungen an V_2O_5 , MoO_3 und/oder WO_3 mit den Stickoxiden umgesetzt.

· WO 99/30810 PCT/DE98/03643

8

Die Aufgabe bezüglich der Vorrichtung wird gelöst durch eine Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas einer Verbrennungsanlage, insbesondere eines Dieselmotors, mit einer Abgasleitung, mit einem Katalysator, mit einer in Strömungsrichtung des Abgases vor dem Katalysator angeordneten Dosiereinrichtung zum Einbringen einer definierten Menge einer Reduktionsmittellösung in das Abgas und einer mit der Dosiereinrichtung verbundenen Kontrolleinheit zur Eingabe und zur Bestimmung der zu dosierenden Menge der Reduktionsmittellösung aus verfügbaren, den Betriebszustand der Verbrennungsanlage, das Abgas und/oder den Katalysator charakterisierenden Parametern, wobei erfindungsgemäß ein Sensor zur Messung der Konzentration der Reduktionsmittellösung vorgesehen ist, welcher mit der Kontrolleinheit verbunden ist, die zusätzlich für eine Ampassung der zu desierenden Menge an die durch den Sensor verfügbare Konzentration ausgebildet ist.

10

15

20

25

30

Die Kontrolleinheit ermittelt aus den verfügbaren, den Betriebszustand der Verbrennungsanlage, das Abgas und/oder den Katalysator kennzeichnenden Parametern über ein implementiertes Kennfeld zunächst den zugeordneten Stickoxidanteil des Abgases und errechnet daraus die für die Umsetzung der im Abgas enthaltenen Stickoxide notwendige Reduktionsmittelmenge. Ein geeigneter Sensor ermittelt weiter die Konzentration der Reduktionsmittellösung und gibt diese an die Kontrolleinheit weiter. Die Kontrolleinheit paßt dann die in das Abgas einzubringende Menge der Reduktionsmittellösung, welche die für den momentanen Stickoxidgehalt des Abgases notwendige Reduktionsmittelmenge enthält, an die vom Sensor gemessene Konzentration an.

·WO 99/30810 PCT/DE98/03643

9

Arbeitet die Kontrolleinheit mit einem fest vorgegebenen Wert für die Konzentration der Reduktionsmittellösung (z.B. gemäß der Herstellerangabe), so wird aus der momentanen Konzentration ein entsprechender Korrekturfaktor bestimmt. Auch ist es möglich, den in der Kontrolleinheit abgelegten Wert für die Konzentration der Reduktionsmittellösung durch den tatsächlichen Wert zu ersetzen und diesen direkt zur Berechnung der zuzudosierenden Menge der Reduktionsmittellösung heranzuziehen. Schließlich veranlaßt die Kontrolleinheit über die Dosiereinrichtung das Einbringen der angepaßten Menge Reduktionsmittellösung in das Abgas.

Vorteilhafterweise ist der Sensor zur Bestimmung der Konzentration der Reduktionsmittellösung als Leitfähigkeitssensor ausgebildet. Bevorzugt umfaßt der Leitfähigkeitssensor dazu zwei an eine Spannungsquelle anschließbare und in die Reduktionsmittellösung eintauchbare Elektroden. Wenn die Elektroden mit einer bekannten Spannung beaufschlagt werden, fließt in der Reduktionsmittellösung ein Strom, über den auf den elektrischen Widerstand der Reduktionsmittellösung und damit auf die Konzentration des Reduktionsmittels in der Reduktionsmittellösung geschlossen werden kann. Die hohe Zuverlässigkeit des Leitfähigkeitssensors ermöglicht eine gleichbleibend gute Erfassung der Konzentration über die gesamte Betriebsdauer der Verbrennungsanlage.

Im Falle einer wässrigen Harnstofflösung besteht der Sensor bevorzugt aus einem Harnstoff-resistenten Material, wie z.B. Edelstahl.

10

15

20

· · · WO 99/30810 PCT/DE98/03643

10

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand einer Zeichnung näher erläutert. Die Zeichnung zeigt dabei eine schematische Darstellung eines Dieselmotors, mit einer an die Abgasleitung angeschlossenen Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung der im Abgas enthaltenen Stickoxide nach dem SCR-Verfahren, wobei die Konzentration der in das Abgas einzubringenden Reduktionsmittellösung berücksichtigt wird.

In der Zeichnung ist als eine Verbrennungsanlage 1 ein Dieselmotor mit einer Abgasleitung 3 und einem Katalysator 5 gezeigt. Der Katalysator 5 ist als ein wabenförmiger DeNOx-Katalysator zur Reduzierung von Stickoxiden nach dem SCR-Verfahren ausgeführt und umfaßt als Hauptbestandteil TiO2 sowie Beimengungen an WO_3 , V_2O_5 und MOO_3 . Dem Katalysator (5) ist ein Temperaturfühler 6 zur Bestimmung der Temperatur T des Katalysators 5 zugeordnet. An der Abgasleitung 3 ist in Strömungsrichtung eines Abgases A vor dem Katalysator 5 eine Dosiereinrichtung 7 für eine Reduktionsmittellösung R angeordnet, die eine Einspritzdüse 9 und ein Ventil 11 umfaßt. Die Dosiereinrichtung 7 ist über eine Zuleitung 13 mit einem Vorratsbehälter 15 verbunden. Als Reduktionsmittellösung R kommt eine wäßrige Harnstofflösung zum Einsatz, die bei Einbringung in das heiße Abgas A des Dieselmotors Ammoniak als Reduktionsmittel freisetzt.

25

30

20

5

10

15

Am tiefsten Punkt des Vorratsbehälters 15, im Bereich der Mündung der Zuleitung 13, befindet sich ein Sensor 17 zur Bestimmung der Konzentration der Reduktionsmittellösung R. Der Sensor 17 ist als ein Leitfähigkeitssensor ausgebildet, welcher zwei nicht näher dargestellte Elektroden umfaßt, die an

• WO 99/30810 PCT/DE98/03643

11

eine Spannungsquelle angeschlossen sind und in die Reduktionsmittellösung eintauchen. Durch eine an die Elektroden angelegte Spannung, wird über den dann fließenden Strom auf den
elektrischen Widerstand und damit auf die Konzentration der
wäßrigen Harnstofflösung geschlossen.

Der Sensor 17 ist mit einer Kontrolleinheit 19 verbunden, welche zusätzlich über eine Datenleitung 21 als den Betriebszustand des Dieselmotors kennzeichnende Parameter Drehmoment, Drehzahl, Betriebstemperatur sowie Kraftstoffverbrauch erfaßt. Die Kontrolleinheit 19 ist weiterhin über eine Steuerleitung 23 mit dem Ventil 11 der Dosiereinrichtung 7 verbunden. Auch wird der Kontrolleinheit über eine Datenleitung 24 die Temperatur T des Katalysators 5 zur Verfügung gestellt.

15

20

25

10

5

Die Kontrolleinheit 19 ermittelt aus den ihr über die Datenleitung 21 zur Verfügung stehenden, den Betriebszustand des
Dieselmotors kennzeichnenden Parametern die Stickoxidemission
des Dieselmotors. Dazu wird aus einem in der Kontrolleinheit
19 abgelegten Kennfeld die zu den Werten der entsprechenden
Parameter gehörige Stickoxidemission ausgelesen. Die Kontrolleinheit 19 berücksichtigt ferner über die Temperatur des
Katalysators 5 den Katalysatorfüllstand an Reduktionsmittel
und errechnet schließlich die dem Abgas A zuzuführende Menge
an Reduktionsmittel, insbesondere aus einer vorgegebenen Konzentration des Reduktionsmittels in der Reduktionsmittellösung (R)) die zuzuführende Menge der Reduktionsmittellösung
(R).

• WO 99/30810 PCT/DE98/03643

12

Vor Eindüsung erfaßt die Kontrolleinheit 19 über den Sensor 17 die aktuelle Konzentration der Reduktionsmittellösung R im Vorratsbehälter 15 und bestimmt dann mittels eines Korrekturfaktors eine entsprechend der aktuellen Konzentration angepaßte Menge an Reduktionsmittellösung. Über die Steuerleitung 23 wird zuletzt die Dosiereinrichtung 7 veranlaßt, die angepaßte Menge der Reduktionsmittellösung R über das Ventil 11 und die Einspritzdüse 9 in das Abgas A in bekannter Weise einzudüsen.

WO 99/30810 PCT/DE98/03643

13

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas (A) einer Verbrennungsanlage (1), insbesondere eines Dieselmotors, wobei abhängig von den Betriebszustand der Verbrennungsanlage (1), das Abgas (A) und/oder einen Katalysator (5) charakterisierenden Parametern eine zu dosierende Menge einer Reduktionsmittellösung (R) bestimmt und in Strömungsrichtung des Abgases (A) vor dem Katalysator (5) in das Abgas 10 (A) eingeoracht wird, wobei ein Reduktionsmittel aus der Reduktionsmittellösung (R) freigesetzt und mit den Stickoxiden am Katalysator (5) umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Reduktionsmittellösung (R) bestimmt und die zu 15 dosierende Menge an die ermittelte Konzentration angepaßt wird.
 - 2. Verfahren nach Anspruch 1,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Kon
 20 zentration der Reduktionsmittellösung (R) diskontinuierlich
 bestimmt wird.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 2,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Reduktionsmittellösung (R) diskontinuierlich
 jeweils bei der Befüllung eines Vorratsbehälters (15) mit der
 Reduktionsmittellösung (R) bestimmt wird.

WO 99/30810 PCT/DE98/03643

14

4. Verfahren nach Anspruch 2,

- dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Reduktionsmittellösung (R) diskontinuierlich bei und/oder vor Einbringen der Reduktionsmittellösung (R) in das Abgas (A) bestimmt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Konzentration der Reduktionsmittellösung (R) durch Messen der
 Leitfähigkeit der Reduktionsmittellösung (R) bestimmt wird.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Reduktionsmittellösung (R) eine wässrige Harnstofflösung eingebracht wird und der Katalysator (5) ein DeNOx-Katalysator ist.
- 7. Vorrichtung zur katalytischen Reduzierung von Stickoxiden im Abgas (A) einer Verbrennungsanlage (1), insbesondere eines Dieselmotors, mit einer Abgasleitung (3), mit einem Katalysator (5), mit einer in Strömungsrichtung des Abgases (A) vor dem Katalysator (5) angeordneten Dosiereinrichtung (7) zum Einbringen einer definierten Menge einer Reduktionsmittellösung (R) in das Abgas (A) und einer mit der Dosiereinrichtung (7) verbundenen Kontrolleinheit (19) zur Bestimmung der zu dosierenden Menge der Reduktionsmittellösung (R) aus verfügbaren, den Betriebszustand der Verbrennungsanlage (1), das Abgas (A) und/oder den Katalysator (5) charakterisierenden Parametern,

WO 99/30810 PCT/DE98/03643

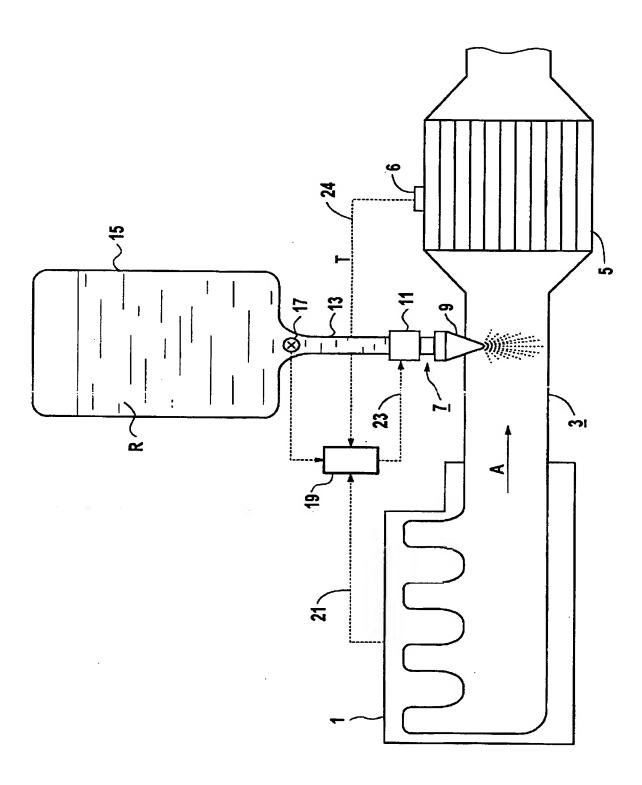
15

dadurch gekennzeichnet, daßein Sensor (17) zur Messung der Konzentration der Reduktionsmittellösung (R) vorgesehen ist, welcher mit der Kontrolleinheit (19) verbunden ist, und daß die Kontrolleinheit (19) zusätzlich für eine Anpassung der zu dosierenden Menge der Reduktionsmittellösung (R) an die durch den Sensor (17) verfügbare Konzentration ausgebildet ist.

- 8. Vorrichtung nach Anspruch 6,
- 10 dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor (17) ein Leitfähigkeitssensor ist.
 - 9. Vorrichtung nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet, daß der Leitfähigkeitssensor zwei an eine Spannungsquelle anschließbare
und in die Reduktionsmittellösung (R) eintauchbare Elektroden
umfaßt.

- 10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsmittellösung (R) eine wässrige Harnstofflösung und der Katalysator (5) ein DeNOx-Katalysator ist.



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D53/94 F01N3/20 B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B010 F01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	DE 43 34 071 C (SIEMENS AG) 9 February 1995 see page 2, line 34 - page 4, line 55	1,5-10
X	DE 42 17 552 C (MERCEDES-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT) 19 August 1993 see column 1, line 43 - column 2, line 54	1,7
X	EP 0 652 500 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 10 May 1995 see column 2, line 42 — column 9, line 20	1,5,7,8
X	DE 44 35 103 A (SIEMENS AG) 4 April 1996 see column 2, line 16 - column 6, line 8	1,7
		-

Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.
Special categorise of cited documents: "A" document defining the general state of the last which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 April 1999	21/04/1999
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Doolan, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

11 May 1994

X

Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

DE 42 37 705 A (MTU MOTOREN- UND

TURBINEN-UNION FRIEDRICHSHAFEN GMBH)

Inter: nal Application No
PCT/DE 98/03643

Relevant to daim No.

1,7

P,X	see column 2, line 6 - column 3, line 44; claim 1 EP 0 881 367 A (VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2 December 1998 see column 4, line 21 - column 6, line 38	1,7	
-			
8		-	
	-	·	

DELL' AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter anal Application No
PCT/DE 98/03643

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4334071	С	09-02-1995	DE 59401394 D EP 0653237 A US 5540047 A	06-02-1997 17-05-1995 30-07-1996
DE 4217552	С	19-08-1993	FR 2691645 A GB 2267365 A,B IT 1261461 B US 5369956 A	03-12-1993 01-12-1993 23-05-1996 06-12-1994
EP 652500	Α	10-05-1995	AT 169130 T DE 59406551 D ES 2119944 T US 5643536 A	15-08-1998 03-09-1998 16-10-1998 01-07-1997
DE 4435103	Α	04-04-1996	NONE	
DE 4237705	Α	11-05-1994	NONE	
EP 881367	Α	02-12-1998	NONE	

BES I AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern lales Aktenzeichen PCT/DE 98/03643

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B01D53/94 F01N3/20 B01D53/86 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 BOID FOIN Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Geblete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle 1,5-10 X DE 43 34 071 C (SIEMENS AG) 9. Februar 1995 siehe Seite 2, Zeile 34 - Seite 4, Zeile DE 42 17 552 C (MERCEDES-BENZ 1,7 X AKTIENGESELLSCHAFT) 19. August 1993 siehe Spalte 1, Zeile 43 - Spalte 2, Zeile X EP 0 652 500 A (SIEMENS 1,5,7,8 AKTIENGESELLSCHAFT) 10. Mai 1995 siehe Spalte 2, Zeile 42 - Spalte 9, Zeile X DE 44 35 103 A (SIEMENS AG) 4. April 1996 1,7 siehe Spalte 2, Zeile 16 - Spalte 6, Zeile Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentiamille X T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden let und mit der Anmeldung nicht kollidien, sondem nur zum Verständnis des der * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erlindung zugrundeliegenden Prinzips oder der Ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" ålteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden " Veröffentlichung von besonderer Badeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichunge dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentlamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. April 1999 21/04/1999 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentiamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Doolan, G

iales Aktenzeichen

Intern PCT/DE 98/03643

• •	101/1	DE 98/03643
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 37 705 A (MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION FRIEDRICHSHAFEN GMBH) 11. Mai 1994 siehe Spalte 2, Zeile 6 - Spalte 3, Zeile 44; Anspruch 1	1,7
Ρ,Χ	EP 0 881 367 A (VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2. Dezember 1998 siehe Spalte 4, Zeile 21 - Spalte 6, Zeile 38	1,7
		· *

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröttentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern.	ales Aktenzeichen	
PCT/D	E 98/03643	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Mitglied(er) der Veröffentlichung Patentfamilie V		Datum der Veröffentlichung			
DE	4334071	С	09-02-1995	DE	59401394	_	06-02-1997
				EP US	0653237 5540047		17-05-1995 30-07-1996
DE	4217552	С	19-08-1993	 FR	2691645	Α	03-12-1993
	,,			GB	2267365	A,B	01-12-1993
				IT	1261461	В	23-05-1996
		_		US	5369956	Α	06-12-1994
EP	652500	Α	10-05-1995	AT	169130	T	15-08-1998
				DE	59406551	D	03-09-1998
				ES	2119944	T	16-10-1998
				US	5643536	Α	01-07-1997
DE	4435103	A	04-04-1996	KEIN	IE		
DE	4237705	Α	11-05-1994	KEIN	IE		
EP	881367	Α	02-12-1998	KEIN	 IE		